

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

(11) **N° de publication :**  
(A utiliser pour le classement et les commandes de reproduction.)

**2.075.583**

(21) **N° d'enregistrement national :**  
(A utiliser pour les paiements d'annuités, les demandes de copies officielles et toutes autres correspondances avec l'I.N.P.I.)

**71.01231**

## (15) BREVET D'INVENTION

PREMIÈRE ET UNIQUE  
PUBLICATION

(22) Date de dépôt..... 15 janvier 1971, à 10 h 40 mn.  
Date de la décision de délivrance..... 13 septembre 1971.  
Publication de la délivrance..... B.O.P.I. — «Listes» n. 40 du 8-10-1971.

(51) Classification internationale (Int. Cl.) .. C 09 b 57/00//D 06 p 1/00; G 03 c 1/00, 7/00.

(71) Déposant : Société dite : EASTMAN KODAK COMPANY, résidant aux États-Unis d'Amérique.

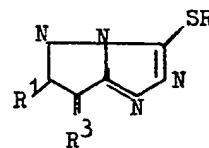
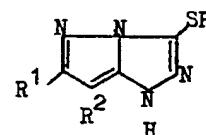
(73) Titulaire : *Idem* (71)  
(74) Mandataire : Jean Lecas, Département des Brevets et Licences Kodak-Pathé.  
(54) Nouveaux pyrazolotriazoles, leur préparation et leur application photographique.

(72) Invention de :

(33) (32) (31) Priorité conventionnelle : *Demande de brevet déposée en Grande-Bretagne le 15 janvier 1970, n. 1.957/1970 au nom de Kodak Limited.*

La présente invention concerne une nouvelle famille de 1-H-pyrazolo-[3,2-c-]triazoles utilisables comme coupleurs formateurs de colorants dans la photographie en couleurs ou comme colorants.

Les 1-H-pyrazolo[3,2-c]7triazoles suivant l'invention, peuvent être  
5 représentés par les deux formules suivantes qui correspondent à des formes  
tautomères dans certains cas.



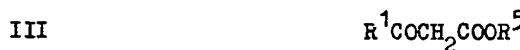
10 dans lesquelles R désigne un groupe alcoyle substitué ou non ;  $R^1$  désigne un groupe alcoyle substitué ou non ou alcoylthio substitué ou non, un groupe aryle ou un groupe hétérocyclique ;  $R^2$  désigne soit (1) un atome d'hydrogène, soit (2) un groupe se séparant en présence du produit d'oxydation d'un déve-  
 loppateur chromogène du type amine aromatique, (3) un groupe qui complète un système chromophore ; et  $R^3$  désigne un groupe complétant un système chromo-  
 phorique ou un groupe de formule  $-CH=R^4$  où  $R^4$  est un groupe alcoyle substitué ou non ou un groupe aryle. Ces deux formules sont tautomères quand  $R^3$  est  
 15 identique à l'association de  $R^2$  et d'un proton.

Les composés suivant l'invention sont utilisables comme coupleurs formateurs de colorants en photographie en couleurs, comme colorants sensibilisateurs, dans la fabrication de filtres optiques ou comme colorants pour l'industrie textile, leur utilisation précise dépendant des substituants  $R^1$ ,  $R^2$  et  $R^3$ .

On peut préparer les colorants de formules ci-dessus suivant un nouveau procédé, dans lequel on fait réagir un composé de formule générale :



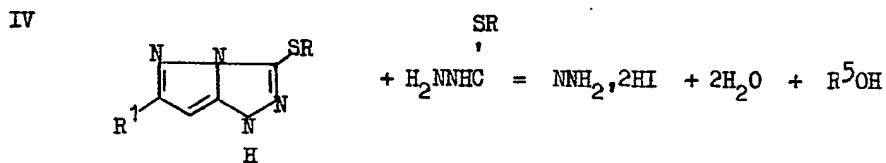
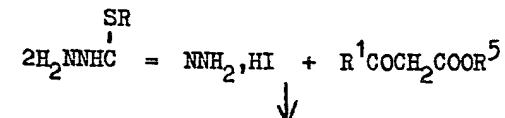
où R a la définition ci-dessus et où X désigne un anion d'un acide tel qu'un ion halogénure, avec un composé de formule :



25 où  $R^1$  a la signification indiquée ci-dessus et  $R^5$  désigne un groupe alcoyle, avantageusement un groupe éthyle. Le composé de départ de formule II peut être préparé à partir de thiocarbohydrazide et de l'halogénure d'alcoyle convenable, qui peut être éventuellement substitué ; on utilise avantageusement un iodure. Il est plus facile de régler la réaction si on opère en solution dans un solvant inerte, dans l'alcool amylique par exemple.

30

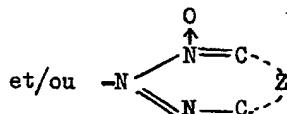
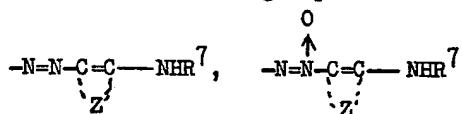
Cette réaction peut être représentée par l'équation suivante :



Les substituants placés en position 7 peuvent être introduits ensuite par des moyens connus.

Des exemples de groupes R sont les groupes méthyle, chlorométhyle et éthyle. Des exemples de groupes R<sup>1</sup> sont les groupes alcoyle ayant de un à 5 vingt deux atomes de carbone, ayant une chaîne droite ou une chaîne ramifiée, pouvant posséder un ou plusieurs substituants tels que des groupes hydroxyle, amino ou aryle ou des atomes d'halogènes ; R<sup>1</sup> peut aussi désigner un groupe alcoylthio dont la partie alcoyle a la définition ci-dessus, un groupe aryle, tel qu'un groupe phényle,  $\alpha$ -naphthyle ou  $\beta$ -naphthyle, pouvant éventuellement porter 10 un ou plusieurs substituants, ou encore un groupe hétérocyclique, tel qu'un groupe furyle, pyridyle ou thiényle.

<sup>2</sup> R peut désigner, par exemple un atome d'halogène, un groupe carboxyle, un groupe acide sulfonique, un groupe aryloxy, un groupe arylthio, un groupe amino non substitué, un groupe amino substitué, un groupe de formule  $-N=N-R^6$ , <sup>6</sup> R désignant le reste d'une amine aromatique ou hétérocyclique diazotable, un groupe inhibiteur de développement, tel que décrit au brevet français 1 257 887, c'est-à-dire un groupe de formule :



20 où Z représente les atomes nécessaires pour compléter un noyau cyclique et R<sup>7</sup> représente un atome d'hydrogène ou un groupe acyle aliphatique ; R<sup>2</sup> peut aussi désigner un groupe acyloxy, un groupe cyano ou un groupe de formule -(CH=CH)<sub>p</sub>-CH= C- Y dans laquelle p désigne un des nombres 1, 2 et 3, Y représentant les atomes qui complètent un noyau aromatique ou un noyau hétérocyclique d'un des types présents dans les colorants cyanine et les colorants apparentés tels qu'un noyau 2-pyrrole, 3-pyrrole, 2-indole, 3-indole, 1-indolizine, 25 3-indolizine, rhodanine ou acide barbiturique, ou encore le résidu d'une molé-

cule d'un composé suivant l'invention ou un noyau thiothiazolidone.

Des exemples de substituants que  $R^3$  peut désigner sont les groupes de formule  $=(CH-CH)_n=C_Z$ , où  $n$  a la signification indiquée ci-dessus et où  $Z$  représente les atomes qui complètent un noyau hétérocyclique basique d'un type pouvant être présent dans les colorants cyanine et les colorants apparentés tels qu'un noyau indoléine, benzothiazole, benzoxazole, benzosélénazole, benzimidazole, quinoléine ou isoquinoléine.

On peut fixer des substituants simples en position 7 des composés de formule (I)a dans laquelle  $R^2$  désigne un atome d'hydrogène, en utilisant des procédés connus de synthèse. Par exemple, on peut introduire un atome de brome en traitant ce composé par du brome élémentaire ; on peut aussi introduire un atome de chlore en traitant ce composé par du chlorure de sulfuryle.

Si on veut préparer un composé de formule I(a) dans laquelle  $R^2$  désigne un groupe de formule  $-(CH=CH)_n-CH=C_Y$ ,  $Y$  représentant les atomes qui complètent un reste pyrazolotriazole, on peut faire réagir deux molécules du composé approprié de formule I(a) dans laquelle  $R^2$  désigne un atome d'hydrogène avec une molécule d'un composé tel que ceux qu'on utilise dans la préparation des colorants cyanine symétriques, par exemple l'orthoformiate d'éthyle (pour  $n=0$ ) ou le 1,1,3-triméthoxy-3-éthoxypropane (pour  $n=1$ ).

Si on désire préparer un composé de formule I(a) ou I(b) dans laquelle  $R^2$  ou  $R^3$  respectivement désigne  $-(CH=CH)_n-CH=C_Y$  ou  $=(CH-CH)_n=C_Z$ ,  $Y$  et  $Z$  représentant les atomes qui complètent des noyaux hétérocycliques des types présents dans les colorants cyanine et les colorants apparentés aux cyanines, on peut faire réagir le composé convenable I(a) dans lequel  $R^2$  désigne un atome d'hydrogène avec un composé comprenant le noyau voulu substitué par un groupe qui réagira de façon à former la liaison requise. Si cette liaison est une liaison directe on utilisera un groupe alcoxy ou alcoylthio ; si on veut obtenir une simple liaison méthine, on utilisera un groupe aldéhyde ou alcoxy-méthylène ; si on veut obtenir une chaîne méthinique à deux carbones, on utilisera un groupe acylanilidovinyle ; si on veut obtenir une chaîne à trois carbones on utilisera un groupe alcoxyallylidène ; enfin, si on veut obtenir une chaîne à quatre carbones, on utilisera un groupe acylanilidobutadiényle.

Les composés de formules I(a) et I(b) dans lesquelles  $R^2$  et  $R^3$  complètent des systèmes chromophores sont des colorants avantageusement utilisés comme colorants sensibilisateurs dans les émulsions photographiques aux halogénures d'argent ou comme colorants filtres. L'aptitude d'un composé particulier suivant l'invention est l'une ou l'autre de ces utilisations est facile à déterminer au moyen des méthodes d'essais connus.

Les composés de formule I(a) dans lesquels  $R^2$  désigne un groupe qui se sépare quand on fait réagir ce composé avec les produits d'oxydation d'un déve-

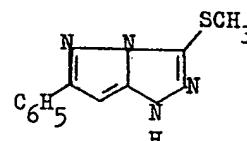
lopdateur chromogène, sont utilisables comme coupleurs formateurs de colorants dans les diverses techniques de photographie en couleurs. Suivant les divers substituants présents dans la molécule, un composé suivant l'invention peut donc être introduit dans un révélateur chromogène des couches d'émulsion aux 5 halogénures d'argent ou bien dans une couche d'émulsion aux halogénures d'argent qui sera développée dans un révélateur chromogène qui contient le coupleur formateur de colorants. Dans les deux cas, le développateur chromogène peut être choisi parmi les développateurs bien connus du type des amines primaires aromatiques telles que :

- 10 le monochlorhydrate de N,N-diéthyl-p-phénylénediamine,
- le chlorhydrate de N-méthyl-p-phénylénediamine,
- le chlorhydrate de N,N-diméthyl-p-phénylénediamine,
- le monochlorhydrate de 2-amino-5-diéthylaminotoluène,
- le 2-amino-5-(N-éthyl-N-lauryl)toluène,
- 15 le monohydrate de sesquisulfate de N-éthyl-N- $\beta$ -méthanesulfonamido-éthyl-3-méthyl-4-amino-aniline,
- la N-éthyl-N- $\beta$ -méthanesulfonamidoéthyl-4-amino-aniline,
- la 4-N-éthyl-N- $\beta$ -hydroxyéthylaminoaniline,
- le sulfate de 4-amino-3-méthyl-N-éthyl-N- $\beta$ -hydroxyéthylaniline, et
- 20 le chlorhydrate de 4-amino-N,N-diéthyl-3- $\beta$ -méthanesulfonamidoéthyl-aniline.

Les images de colorants ainsi obtenues sont formées par un colorant azométhinique conforme à l'invention. On peut préparer un tel colorant, si on veut s'en servir, par exemple, comme colorant filtre, en faisant réagir une 25 solution d'un coupleur formateur de colorant suivant l'invention avec un développateur chromogène oxydé.

Les exemples suivants illustrent l'invention.

EXEMPLE 1 - 3-méthylthio-6-phényl-1H-pyrazolo[3,2-c]7-s-triazole (composé 1)



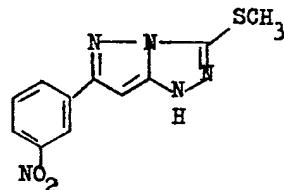
On chauffe ensemble à 110°C-115°C, pendant 25 mn, 9,6 g de benzoylacétate 30 d'éthyle et 12,4 g d'iodhydrate de S-méthyl-isothiocarbohydrazide. Pendant les 5 dernières minutes du chauffage, on élimine par distillation sous vide les réactifs volatils. On refroidit le mélange de réaction, puis on le chauffe avec une quantité suffisante (environ 300 ml) de solution bouillante de carbonate de sodium (à 10/100), pour dissoudre la plus grande partie de la masse de la 35 réaction. Il reste un petit résidu huileux qu'on élimine par filtrage. On refroidit la solution limpide et le produit formé cristallise ; on le recueille

par filtrage. On fait ensuite recristalliser ce produit dans du benzène et on obtient des cristaux formant de fines aiguilles de couleur chamois. On obtient ainsi 5 g de produit fondant à 179°C. On copule ce produit avec le produit d'oxydation du 2-amino-5-diéthylaminotoluène (qui est un développateur chromogène) et on obtient un colorant dont l'absorption maximale en solution dans l'acétate d'éthyle est obtenue pour une longueur d'onde de 565 nm (composé 21).

On prépare l'iodhydrate de S-méthyl-isothiocarbohydrazide par addition de 18 g d'iodure de méthyle à une suspension bien agitée de 12 g de thiocarbohydrazide dans 400 ml d'éthanol bouillant, puis chauffage à reflux pendant 2 h.

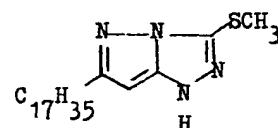
On isole ce produit en refroidissant la solution chaude filtrée et en recueillant ensuite le précipité cristallin qui se sépare. Par concentration de la solution à environ la moitié de son volume, on obtient un second jet de cristaux. Le rendement en cristaux incolores est de 70/100 environ. Ce produit fond à 145°C en se décomposant.

EXEMPLE 2 - 3-méthylthio-6-m'-nitrophényl-1H-pyrazolo[3,2-c]7-s-triazole  
(Composé 2)



On chauffe à 120°C, pendant 15 mn, 2,4 g de m-nitrobenzoylacétate d'éthyle et 2,5 g d'iodhydrate de S-méthyl-isothiocarbohydrazide. On traite la masse de réaction par une solution de carbonate, comme décrit à l'exemple précédent et on recueille le produit jaune foncé qui se sépare. Il fond à 214°C-217°C ; par copulation avec le produit d'oxydation du 2-amino-5-diéthylaminotoluène, on obtient un colorant dont le maximum d'absorption en solution dans l'acétate d'éthyle est obtenu pour une longueur d'onde de 585 nm (composé 22).

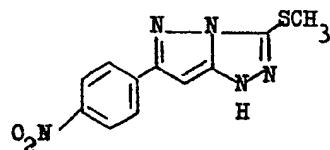
EXEMPLE 3 - 6-heptadécyl-3-méthylthio-1H-pyrazolo[3,2-c]7-s-triazole (composé 3)



On chauffe à reflux pendant 2 h une solution de 2,1 g de stéaroylacétate d'éthyle et 1,6 g d'iodhydrate de S-méthyl-isothiocarbohydrazide dans 25 ml d'alcool n-amylique. Par refroidissement, il se sépare un produit solide qu'on recueille sur filtre. On ajoute de l'éther à la solution dans l'alcool amylique et on précipite un nouveau solide qu'on filtre également. Aucun de ces solides

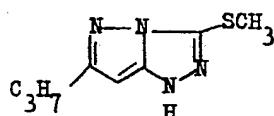
ne forme de colorant par copulation avec le produit d'oxydation d'un développeur chromogène. On concentre la solution jusqu'à obtention d'un résidu huileux qu'on reprend par 100 ml de benzène, puis on chasse à nouveau ce solvant. Par copulation avec le produit d'oxydation du 2-amino-5-diéthylaminotoluène, la gomme résiduelle qui pèse 2 g, forme un colorant dont le maximum d'absorption dans l'acétate d'éthyle est obtenu pour une longueur d'onde de 541 nm (composé 23).

EXEMPLE 4 - 3-méthylthio-6-p-nitrophényl-1H-pyrazolo[3,2-c]7-s-triazole (Composé 4)



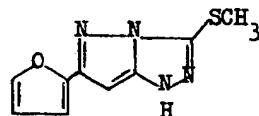
On chauffe pendant 35 mn dans 40 ml d'alcool amylique bouillant 2,26 g de p-nitrobenzoylacétate d'éthyle et 2,36 g d'iodhydrate de S-méthylisothiocarbonhydrate. On refroidit le mélange de réaction, on recueille sur filtre le produit qui cristallise en cristaux jaunes ; on fait recristalliser ces cristaux dans l'alcool amylique. On recueille le produit purifié ; on le lave à l'éthanol, puis on le sèche. On obtient ainsi 1 g de produit fondant à 277°C. On copule ce produit avec le produit d'oxydation du 2-amino-5-diéthylaminotoluène et on obtient un colorant dont le maximum d'absorption en solution dans l'acétate d'éthyle est obtenu pour une longueur d'onde de 588 nm (Composé 24).

EXEMPLE 5 - 3-méthylthio-6-propyl-1H-pyrazolo[3,2-c]7-s-triazole (Composé 5)



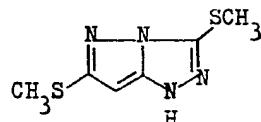
On prépare ce composé de manière analogue à l'exemple 3 en remplaçant le stéarylacétate d'éthyle par la quantité homologue de butyrylacétate d'éthyle. Le produit ainsi préparé est une gomme qu'on copule avec le produit d'oxydation du 2-amino-5-diéthylaminotoluène et on obtient un colorant dont le maximum d'absorption en solution dans l'acétate d'éthyle est obtenu pour une longueur d'onde de 541 nm (composé 25).

EXEMPLE 6 - 6,2'-furyl-3-méthylthio-1H-pyrazolo[3,2-c]7-s-triazole (composé 6)



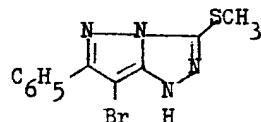
On prépare ce composé de manière analogue à l'exemple 3 en remplaçant le stéaroylelacétate d'éthyle par le 2-furoylacétate d'éthyle. Le produit ainsi obtenu est une gomme qu'on copule avec le produit d'oxydation du 2-amino-5-diéthylaminotoluène : on obtient ainsi un colorant dont le maximum d'absorption, en solution dans l'acétate d'éthyle, est obtenu pour une longueur d'onde de 567 nm (composé 26).

EXEMPLE 7 - 3,6-di(méthylthio)-1H-pyrazolo[3,2-c]s-triazole (composé 7).



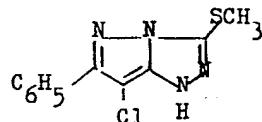
On chauffe dans 25 ml d'alcool amylique bouillant, pendant 30 mn, 1,78 g de thiomalonate asymétrique 0-éthylique et S-méthylique (on consultera à ce sujet le document suivant : Laakso, Suomen Kemistilehti, 17B, 1-6, 1944), et 2,36 g de S-méthyl-isothiocarbonhydrazide ; on traite le mélange de réaction comme à l'exemple 3. On obtient ainsi un produit gommeux qu'on copule avec le dérivé d'oxydation d'un révélateur contenant du 2-amino-5-diéthylaminotoluène comme développeur. On obtient ainsi un colorant dont le maximum d'absorption dans l'acétate d'éthyle est obtenu pour 533 nm (composé 27).

EXEMPLE 8 - 7-bromo-3-méthylthio-6-phényl-1H-pyrazolo[3,2-c]s-triazole (composé 8)



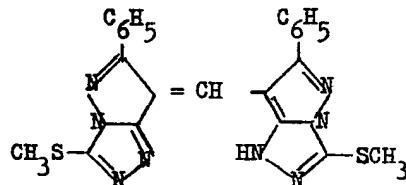
On dissout dans 30 ml d'acide acétique 1 g de composé 1 et 0,42 g d'acétate de sodium, puis on traite la solution par 0,8 g de brome dans 4 ml d'acide acétique, en opérant par petites fractions. On laisse reposer le mélange à la température ambiante pendant 40 mn, puis on le chauffe au bain de vapeur pendant 20 mn ; on le refroidit ensuite à la température ambiante et on le verse dans 150 ml d'eau ; on recueille sur filtre le produit précipité ; on le lave à l'eau et on le sèche. Ce produit pèse 1,1 g ; il fond à 152°C-153°C. Par copulation avec un révélateur oxydé, à base de 2-amino-5-diéthylaminotoluène, on obtient un colorant magenta (composé 28).

EXEMPLE 9 - 7-chloro-3-méthylthio-6-phényl-1H-pyrazolo[3,2-c]s-triazole (Composé 9).



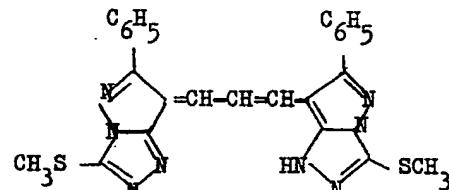
On dissout 1 g de composé 1 dans 15 ml d'acide acétique, puis on ajoute lentement 0,65 g de chlorure de sulfuryle à la solution ; on chauffe le mélange au bain de vapeur pendant 5 mn, puis on l'abandonne à la température ordinaire pendant 1 h. On verse ensuite le mélange dans 200 ml d'eau et on recueille sur filtre le précipité ; on sèche ce précipité qui pèse 0,9 g et qui fond à 150°C.

EXEMPLE 10 - 7-(3-méthylthio-6-phényl-7H-pyrazolo[3,2-c]7-s-triazol-7-ylidène)-méthylène-3-méthylthio-6-phényl-1H-pyrazolo[3,2-c]7-s-triazole (Composé 10)



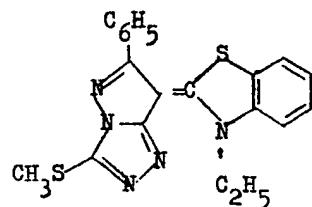
On chauffe à l'ébullition pendant 5 mn 0,1 g de composé, 1 ml d'orthoformiate d'éthyle et 4 ml d'acide acétique. Par refroidissement du mélange, il se forme un précipité cristallin qu'on recueille sur filtre. On lave ce précipité à l'éthanol ; on le sèche et on l'obtient en quantité pratiquement théorique. Le maximum d'absorption dans le méthanol en présence de triéthylamine est obtenu pour une longueur d'onde de 494 nm.

EXEMPLE 11 - 7,3'-(3-méthylthio-6-phényl-7H-pyrazolo[3,2-c]7-s-triazol-7-ylidène)allylidène-3-méthylthio-6-phényl-1H-pyrazolo[3,2-c]7-s-triazole (Composé 11)



On chauffe à reflux pendant 2 mn une solution de 0,23 g de composé 1 et de 0,2 ml de 1,1,3-triméthoxy-3-éthoxypropane dans 5 ml d'acide acétique. Le colorant solide se sépare de la solution ; après refroidissement, on le recueille et on le fait recristalliser dans le méthanol. Le rendement est presque quantitatif. Ce produit se présente sous forme de cristaux vert foncé d'aspect métallique ; la solution dans le méthanol présente son maximum d'absorption pour une longueur d'onde de 554 nm.

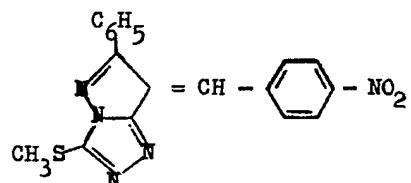
EXEMPLE 12 - 3-éthyl-2-(3-méthylthio-6-phényl-7H-pyrazolo[3,2-c]7-s-triazole-7-ylidène)benzothiazoline (Composé 12)



On chauffe à reflux pendant 10 mn 0,23 g de composé 1, 0,34 g d'iodure de N-éthyl-2-éthylthiobenzothiazolium, 0,5 ml de triéthylamine et 5 ml d'éthanol.

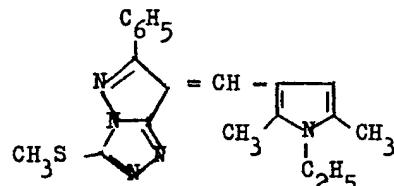
Après refroidissement énergique du mélange de réaction, on recueille le colorant qui s'est séparé et on le fait recristalliser dans l'éthanol ; on recueille les cristaux jaune pâle qui pèsent 0,1 g ; l'absorption maximale, en solution dans le méthanol est obtenue pour une longueur d'onde de 410 nm.

EXEMPLE 13 - 3-méthylthio-7-p-nitrobenzylidène-6-phényl-7H-pyrazolo[3,2-c]s-triazole (Composé 13).



On chauffe à reflux pendant 10 mn 0,23 g du composé 1, du p-nitrobenzaldéhyde et 5 ml d'acide acétique. Après refroidissement, on précipite le colorant par addition de 25 ml d'eau puis on le recueille sur filtre. On fait deux fois recristalliser ce produit dans l'éthanol et on obtient des cristaux jaune pâle, le rendement étant de 20 %. On copule ce composé avec le produit à oxydation d'un révélateur à base de 2-amino-5-diéthylamino-toluène et on obtient un colorant dont le maximum d'absorption, en solution dans l'acétate d'éthyle, est obtenu pour 565 nm (composé 21).

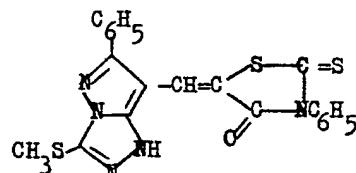
EXEMPLE 14 - 7-(1-éthyl-2,5-diméthyl-3-pyrrolyl)méthylène-3-méthylthio-6-phényl-7H-pyrazolo[3,2-c]s-triazole (Composé 14)



On dissout dans 10 ml d'éthanol bouillant 0,46 g du composé 1, 0,3 g de 1-éthyl-2,5-diméthylpyrrol-3-aldehyde et 1 ml de triéthylamine. On chauffe à reflux pendant dix minutes. On concentre la solution jusqu'à 5 ml, on refroidit énergiquement pendant que le colorant se sépare. On recueille ainsi 0,25 g de colorant et on le fait recristalliser dans le

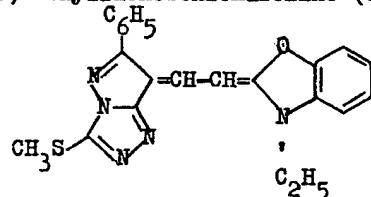
méthanol : on obtient finalement 0,15 g d'aiguilles oranges. Ce colorant présente une absorption maximale, en solution dans le méthanol, pour une longueur d'onde de 447 nm.

EXEMPLE 15 - 5-(3-méthylthio-6-phényl-1H-pyrazolo[3,2-c]s-triazol-7-yl) méthylène-3-phényl-2-thiothiazolid-4-one (Composé 15)



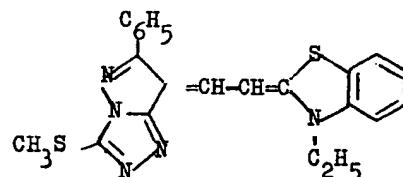
On chauffe à reflux pendant 10 mn un mélange de 0,23 g de composé 1, de 0,26 g de 5-éthoxyméthylène-3-phénylrhodanine, de 0,42 ml de triéthylamine, et de 20 ml d'éthanol. On chasse ensuite environ la moitié de l'éthanol par distillation et on ajoute 10 ml d'eau, puis on rend le mélange légèrement acide par addition d'acide chlorhydrique. Le colorant précipite sous forme de gomme qui durcit rapidement. On recueille le colorant sur filtre, puis on le fait recristalliser dans un mélange de benzène et d'éther de pétrole. Le colorant est ainsi obtenu avec un rendement de 55 % et présente son absorption maximale, en solution méthanolique, pour 495 nm.

EXEMPLE 16 - 3-éthyl-2,2'-(3-méthylthio-6-phényl-1H-pyrazolo[3,2-c]s-triazole-7-ylidène)-éthylidènebenzoxazoline (Composé 16)



On chauffe à reflux pendant 10 mn un mélange de 0,23 g de composé 1, de 0,45 g d'iodure de N-éthyl-2,2'-acétanilidovinylbenzoxazolium, de 0,42 ml de triéthylamine et de 20 ml d'éthanol. On ajoute 20 ml d'eau au mélange de réaction refroidi. Après recristallisation dans le méthanol le produit obtenu avec un rendement presque quantitatif se présente sous forme de cristaux jaunes ayant leur absorption maximale, en solution méthanolique, pour 480 nm.

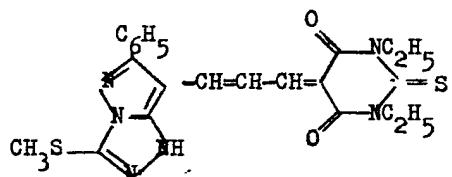
EXEMPLE 17 - 3-éthyl-2,2'-(3-méthylthio-6-phényl-7H-pyrazolo[3,2-c]s-triazol-7-ylidène)éthylidènebenzothiazoline (Composé 17)



On chauffe au bain de vapeur pendant 10 mn un mélange de 0,46 g de composé 1, de 0,9 g d'iodure de N-éthyl-2,2'-acétanilidovinylbenzothiazolium, de 1 ml de triéthylamine et 30 ml d'éthanol. On refroidit le mélange de réaction et on recueille sur filtre le produit qui se sépare. On fait recristalliser deux fois

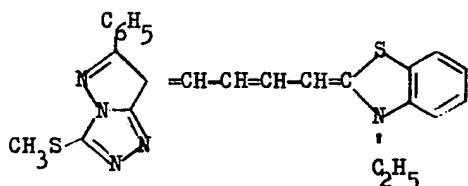
5 le produit dans le méthanol. Après purification, on obtient 0,2 g de produit ayant le maximum d'absorption dans le méthanol pour une longueur d'onde de 521 nm.

10 EXEMPLE 18 - 7,3'-(1,3-diéthyl-4,6-dioxo-hexahydro-2-thiopyrimid-5-ylidène)allylidène-3-méthylthio-6-phényl-1H-pyrazolo[3,2-c]-s-triazole (Composé 18)



On dissout dans 20 ml d'éthanol bouillant 0,46 g de composé 1 et 0,56 g de 1,3-diéthyl-4,6-dioxo-5-(3-éthoxyallylidène)hexahydro-2-thiopyrimidine ; on chauffe le mélange à reflux pendant dix minutes. On refroidit le mélange de réaction et on recueille le colorant sur filtre. On purifie ce produit en le dissolvant dans la pyridine chaude et en le précipitant par addition d'éthanol à la solution obtenue, après refroidissement. On obtient ainsi 0,4 g de produit ; l'absorption en solution méthanolique présente deux maximums, à 535 nm et à 561 nm.

15 20 EXEMPLE 19 - 3-éthyl-2,4'-(3-méthylthio-6-phényl-7H-pyrazolo[3,2-c]-s-triazol-7-ylidène)but-2'-enyliidène-benzothiazoline (Composé 19)



On dissout dans 70 ml d'éthanol bouillant 0,46 g de composé 1, ainsi que 0,95 g d'iodure de N-éthyl-2,4'-acétanilidobutadiénylbenzothiazolium. On ajoute 1 ml de triéthylamine et un colorant bleu foncé se forme. On chauffe à reflux pendant cinq minutes ; par refroidissement, il se forme des cristaux aciculaires bleu foncé. On recueille ces cristaux qui pèsent 0,6 g ; on les fait recristalliser deux fois dans le méthanol. Le maximum d'absorption, en solution dans le méthanol, est obtenue pour la longueur d'onde de 619 nm.

25 30 EXEMPLE 20 - On ajoute une petite quantité de divers colorants préparés ci-dessus à diverses fractions d'une émulsion photographique ordinaire au gélatino-chlorobromure d'argent, le rapport (masse de colorant)/(masse

d'émulsion) ayant une valeur usuelle pour un sensibilisateur spectral. On dépose les émulsions ainsi modifiées sur un support photographique en ester cellulosique, puis on les sèche. On expose les produits photographiques ainsi formés dans les conditions usuelles d'examen de la sensibilité spectrale, puis on les 5 développe ; on les fixe ensuite dans un fixateur usuel à base de thiosulfate de sodium ; on les lave et on les sèche. Le révélateur utilisé a pour formule :

Sulfate de p-méthylaminophénol	2,0 g
Sulfite de sodium, anhydre	90,0 g
Hydroquinone	8,0 g
Carbonate de sodium, monohydraté	52,5 g
Bromure de potassium	5,0 g
Eau q.s.p.	1 litre

Les longueurs d'ondes de sensibilisation maximale et de limite de sensibilisation sont les suivantes :

Composé utilisé	Maximum de sensibilisation (en nm)	Limite de sensibilisation (en nm)
11	590	650
16	510	570
15	540	620
17	510	580
12	550	640
19	580	640

10 EXEMPLE 21 - On dissout 0,2 g de composé 3 dans 0,4 ml de phtalate dibutylique à 80°C. On ajoute à la solution de coupleur formateur de colorant une solution chaude (80°C) formée de 12,8 ml d'une solution aqueuse à 10/100 de gélatine d'os, inerte, et de 1,2 ml d'une solution à 5/100 de tri-isopropylnaphtalène-sulfonate ; on rend la composition homogène, en soumettant le liquide à l'action d'un générateur d'ultra-sons. On ajoute 8,8 ml d'eau et 0,9 ml d'une solution à 75 /1000 de saponine, et on filtre le tout. On ajoute au filtrat une émulsion photographique au bromoiodure d'argent, pesant 6,8 g et contenant 0,69 g d'argent. On dépose l'émulsion photographique ainsi formée sur une pellicule de support, à raison de 46 mg de gélatine sèche par décimètre carré.

15 On expose photographiquement le produit ainsi fabriqué. On le développe ensuite pendant dix minutes à 20°C dans le révélateur chromogène suivant :

Eau	800 ml
Sulfite de sodium, anhydre	2,0 g
Chlorhydrate de 2-amino-5-diéthylaminotoluène	2,0 g

Carbonate de sodium, monohydraté	20,0 g
Bromure de sodium	1,73 g

Après dissolution, on complète à 1000 ml par addition d'eau, et on ajuste le pH à 10,9 à 22°C

Après développement, traitement par un bain d'arrêt-fixage, blanchiment au ferricyanure, puis fixage, on obtient une image de couleur magenta dans les plages exposées par formation d'un colorant dont l'absorption maximale est obtenue pour la longueur d'onde de 559 nm (colorant 23).

On peut utiliser d'autres révélateurs contenant d'autres développateurs chromogènes, tels que la 3-méthyl-4-amino-N-<sup>2</sup>-méthyl-sulfonamidoéthyl-N-éthylaniline ; on obtient ainsi un colorant (composé 33) dont l'absorption maximale est pour 555 nm.

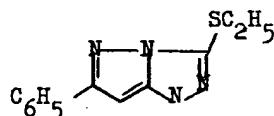
EXEMPLE 22 - On prépare un révélateur chromogène ayant pour formule :

Sulfite de sodium	2 g
Chlorhydrate de 2-amino-5-diéthylaminotoluène	2 g
Carbonate de sodium	20 g
Bromure de potassium	2 g
Composé 5 (dissous dans une quantité suffisante d'éthanol)	1,5 g
Eau q.s.p.	1 litre
pH (ajusté avec une solution d'hydroxyde de sodium)	11,5

On utilise ce révélateur pour former une image magenta dans une bande de pellicule photographique comprenant une couche d'émulsion aux halogénures d'argent, exposée photographiquement. L'argent réduit est transformé en halogénure par traitement dans un bain de blanchiment au ferricyanure et au bromure ; on élimine ensuite l'halogénure d'argent dans un bain de fixage à base <sup>de</sup> thiosulfate. Finalement, il reste une image formée uniquement par un colorant magenta (composé 25) dont le maximum d'absorption est à 557 nm.

De manière analogue, on obtient une image magenta formée par le composé 31, dont l'absorption maximale est à 570 nm, quand on utilise comme coupleur formateur de colorant le composé 1, le 3-méthylthio-6-phényl-1H-pyrazolo-[3,2-c]-s-triazole et comme développement la N,N-diéthyl-p-phénylénediamine dans un révélateur chromogène analogue à celui du début de l'exemple 22.

EXEMPLE 23 - 3-éthylthio-6-phényl-1H-pyrazolo-[3,2-c]-s-triazole (Composé 20)

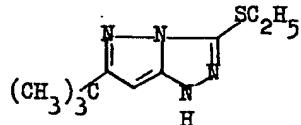


On chauffe ensemble 4,8 g de benzoylacétate d'éthyle et 6,5 g d'iodhydrate de S-éthyl-isothiocarbohydrazide, pendant 20 mn, puis, sous vide, pendant cinq minutes pour chasser les réactifs volatifs. On refroidit la masse et on la traite par 150 ml de solution aqueuse bouillante contenant 10/100 de carbonate de sodium, ce qui dissout la majeure partie de la masse en réaction. On filtre la solution ; on la refroidit énergiquement ; on filtre le précipité formé, et on le fait recristalliser dans le benzène. On obtient le produit cherché avec un rendement de 23 % ; ce produit fond à 142°C.

On le copule avec le produit d'oxydation du 2-amino-5-diéthylaminotoluène et on obtient un colorant (composé 40) dont la solution dans l'acétate d'éthyle a l'absorption maximale pour 564 nm.

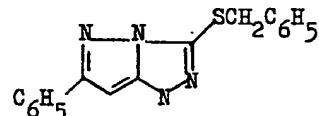
On prépare l'iodhydrate de S-éthyl-isothiocarbohydrazide à partir de thiocarbohydrazide et d'iodure d'éthyle de manière analogue à la préparation de l'iodhydrate de S-méthyl-isothiocarbohydrazide (voir l'exemple 1), mais en faisant durer le chauffage six heures. On obtient ainsi un produit fondant à 145°C avec un rendement de 35 %.

EXEMPLE 24 - 6-tertio-butyl-3-éthylthio-1H-pyrazolo[3,2-c]-s-triazole (Composé 21)



On opère de manière analogue à l'exemple 23 en remplaçant le benzoylacétate d'éthyle par la quantité équivalente de pivaloylacétate de méthyle. On obtient, avec un rendement de 5 % un produit pur fondant à 147°C. Par copulation avec le produit d'oxydation du 2-amino-5-diéthylaminotoluène, on obtient un colorant (composé 41) présentant un maximum d'absorption à 542 nm, en solution dans l'acétate d'éthyle.

EXEMPLE 25 - 3-benzylthio-6-phényl-1H-pyrazolo[3,2-c]-s-triazole (Composé 22)



On opère de manière analogue à l'exemple 1 en remplaçant l'iodhydrate de S-méthyl-isothiocarbohydrazide par de l'iodhydrate de S-benzyl-thiocarbohydrazide, obtenu, avec un rendement de 10 % en maintenant à l'ébullition pendant deux heures de l'éthanol renfermant du thiocarbohydrazide et de l'iodure de benzyle.

Par copulation avec le produit d'oxydation du 2-amino-5-diéthylaminotoluène, on obtient un colorant (Composé 42) présentant un maximum d'absorption

à 562 nm, en solution dans l'acétate d'éthyle.

On précise ici que  $R^5$ , dans la formule III ci-dessus est un groupe alcoyle contenant au maximum vingt deux atomes de carbone et, avantageusement, au maximum huit atomes de carbone. On précise aussi qu'il est avantageux de

5 faire réagir une mole à une mole et demie d'isothio-carbohydrazide de la formule II avec une mole d'ester cétonique conforme à la formule III, et d'opérer à la température de reflux entre environ 75°C et environ 110°C. On précise encore que le groupe R peut avantageusement être un groupe octyle, dodécyle, eicosyle ou benzyle, et que selon un mode avantageux de réalisation de l'invention, ce groupe est un groupe alcoyle inférieur, contenant au plus huit atomes de carbone. D'autre part, le groupe  $R^1$  est avantageusement un groupe alcoyle tertiaire ayant au plus huit atomes de carbone, tel qu'un groupe t-butyle ou 2,2-diméthylpropyle. Si  $R^1$  désigne un groupe hétérocyclique, celui-ci contient avantageusement cinq ou six atomes dans le cycle. D'autre part, le radical  $R^2$  peut aussi désigner un groupe cyano, un groupe acyloxy dérivant, par exemple, de l'acide formique, de l'acide isovalérique ou de l'acide arachidique ; le groupe aryloxy que peut désigner  $R^2$  peut être un radical phenoxy ou naphtoxy ; le groupe arylthio que peut désigner  $R^2$  peut être un groupe phénylthio, par exemple ; le groupe amino substitué, que peut représenter  $R^2$  peut

10 être un groupe N-méthylamino, N-octylamino, N,N-diméthylamino ou N-octadécylamino.

15

20 Si  $R^2$  désigne un groupe thiophényle ou thionaphthyle ou un groupe de formule  $-S-C(Z^1)Z^1$ ,  $-C(Z^1)Z^1$  désignant un radical hétérocyclique contenant dans le cycle au moins un atome d'azote, d'oxygène ou de soufre et contenant avantageusement de un à quatre atomes d'azote, le composé suivant l'invention peut être un coupleur libérant un inhibiteur de développement.

25 Les composés suivant l'invention qui sont des coupleurs formateurs de colorants peuvent contenir dans une position permettant le couplage un groupe mercaptotétrazole, un groupe dérivant de l'acide thioglycolique, un groupe mercaptothiazole, un groupe dérivant de l'acide thiosalicylique, un groupe mercaptoalcoylamido-benzothiazole, mercaptoalcoylamidotiazole, mercaptoazine, mercaptoazole, mercaptoglycine, mercaptoglutathione, mercaptooxadiazole, mercaptopyrimidine, mercaptothiadiazole, mercaptothiophène, mercaptotriazine ou mercaptotriazole. Ce groupe peut être substitué par un ou par plusieurs groupes nitro, halogène (par exemple chlore ou brome), alcoyle inférieur, ayant au plus huit atomes de carbone, alcoylamido inférieur (méthylamido ou butylamido, par exemple), alcoxy inférieur, alcoylsulfonamido inférieur,  $\alpha$ -chloroacétylthio, amino ou alcoylcarbamoyle inférieur.

30

35

40 La partie inhibitrice de développement des composés coupleurs ci-dessus, partie qui est libérée au cours d'un développement photographique avec

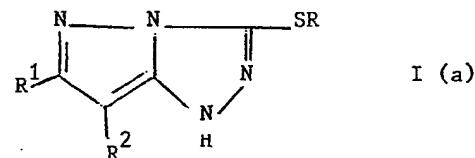
un révélateur contenant un développeur chromogène contient, par exemple, des radicaux triazolyde, tétrazolyde, thiazolyde ou mercaptothiazolyde. Des groupes mobiles, tels que les groupes indiqués ci-dessus peuvent avantageusement être reliés au reste de la molécule du coupleur dans la position permettant le 5 couplage, par des liaisons azoïque ; ces coupleurs peuvent comprendre, par exemple, des groupes o-amino ou o-amido-arylazo monocycliques, tels que des groupes aminophénylazo ou amidophénylazo, ou encore des radicaux azoxy ou triazolyloxy.

10 D'autre part, R<sup>3</sup> peut désigner un groupe aromatique tel qu'un groupe benzylidène ou nitrobenzylidène.

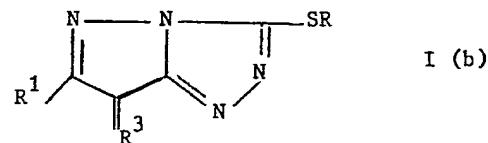
15 D'autres substituants que le groupe R<sup>3</sup> peut porter ont pour formule générale  $=(\text{CH}-\text{CH})_n=\text{CH}-\text{C}(=\text{O})-\text{Z}^2$ , Z<sup>2</sup> représentant les atomes complétant un noyau basique hétérocyclique d'un des types présents dans les colorants cyanine et les colorants apparentés, tel qu'un noyau 2-pyrrole, 3-pyrrole, triazole, 2-indole, 3-indole, 1-indolizine ou 3-indolizine.

REVENDICATIONS.

1. Composés de la famille des 1-H-pyrazolo[3,2-c]-s-triazoles caractérisés en ce qu'ils portent un groupe -SR en position 3 et correspondent à l'une des formules suivantes :



5 et



où R désigne un groupe alcoyle non substitué ou substitué, R<sup>1</sup> désigne un groupe alcoyle ou alcoylthio non substitué, un groupe aryle ou un groupe hétérocyclique, R<sup>2</sup> désigne un atome d'hydrogène, un groupe qui se sépare quand on traite le dit composé par le produit d'oxydation d'un développeur chromogène du type amine primaire aromatique, ou bien désigne un groupe complétant un système chromophore et R<sup>3</sup> désigne un groupe complétant un système chromophore ou un groupe de formule =CH-R<sup>4</sup>, R<sup>4</sup> désignant un groupe alcoyle non substitué ou substitué ou un groupe aryle.

10 2. Composés conformes à la revendication 1, caractérisés en ce que R désigne un groupe méthyle, chlorométhyle ou éthyle.

15 3. Composés conformes à l'une quelconque des revendications 1 et 2, caractérisés en ce que R<sup>1</sup> désigne un groupe de la classe constituée par les alcoyle groupes/linéaires non substitués, les groupes alcoyle ramifiés non substitués, les groupes alcoyle substitués par un ou plusieurs groupes hydroxyle, amino ou aryle, ou par un ou plusieurs atomes d'halogène, les groupes alcoylthio, dont la partie alcoyle est un groupe choisi dans la classe précitée, un groupe phényle,  $\alpha$ -naphtyle,  $\beta$ -naphtyle et leurs dérivés de substitution et les groupes furyle, pyridyle et thiényle.

20 4. Composés conformes à l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisés en ce que R<sup>2</sup>, dans la formule I(a), désigne un atome d'halogène, un groupe carboxyle, acide sulfonique, arylthio, amino non substitué, amino substitué, un groupe de formule  $-N=N-R^6$ , où R<sup>6</sup> désignent le reste d'une amine aromatique ou hétérocyclique diazotable, un groupe inhibiteur de développement, un groupe alcyloxy, un groupe cyano, ou un groupe de formule  $-(CH=CH)_n-CH=Y$  où n est égal à un, deux ou trois et Y représente

les atomes nécessaires pour compléter un noyau aromatique, pyrrole, indole, indolizine, rhodanine ou acide barbiturique.

5. Composés conformes à l'une des revendications 1 à 3, caractérisés en ce que  $R^3$ , dans la formule I (b), désigne un groupe de formule  $=(CH=CH)=C^{\underline{Z}}$  ou  $=(CH-CH)_n=C^{\underline{Z}}$ , où  $n$  désigne le nombre 0, 1, 2 ou 3 et où  $Z$  ou  $Z^2$  désignent des atomes nécessaires pour compléter un cycle qui complète un système chromophore, notamment indolénine, benzothiazole, benzoxazole, benzosélénazole, benzimidazole, quinoléine ou isoquinoléine.

6. Composés conformes à l'une des revendications 1 à 5, caractérisés en ce qu'ils sont choisis dans le groupe constitué par :

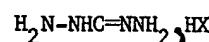
- le 3-méthylthio-6-phényl-1H-pyrazolo[3,2-c]-s-triazole
- le 3-méthylthio-6-m'-nitrophényl-1H-pyrazolo[3,2-c]-s-triazole
- le 6-heptadécyl-3-méthylthio-1H-pyrazolo[3,2-c]-s-triazole
- le 3-méthylthio-6-p-nitrophényl-1H-pyrazolo[3,2-c]-s-triazole
- le 3-méthylthio-6-propyl-1H-pyrazolo[3,2-c]-s-triazole
- le 6,2'-furyl-3-méthylthio-1H-pyrazolo[3,2-c]-s-triazole
- le 3,6-di(méthylthio)-1H-pyrazolo[3,2-c]-s-triazole
- le 7-bromo-3-méthylthio-6-phényl-1H-pyrazolo[3,2-c]-s-triazole
- le 7-chloro-3-méthylthio-6-phényl-1H-pyrazolo[3,2-c]-s-triazole
- le 3-méthylthio-7-p-nitrobenzylidène-6-phényl-7H-pyrazolo[3,2-c]-s-triazole
- le 3-éthylthio-6-phényl-1H-pyrazolo[3,2-c]-s-triazole
- le 6-tertio-butyl-3-éthylthio-1H-pyrazolo[3,2-c]-s-triazole
- le 3-benzylthio-6-phényl-1H-pyrazolo[3,2-c]-s-triazole

7. Composés conformes à l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisés en ce qu'ils sont choisis dans la classe constituée par :

- le 7-(1-éthyl-2,5-diméthyl-3-pyrryl)méthylène-3-méthylthio-6-phényl-7H-pyrazolo[3,2-c]-s-triazole
- la 5-(3-méthylthio-6-phényl-1H-pyrazolo[3,2-c]-s-triazol-7-yl)méthylène-3-phényl-2-thiothiazolid-4-one
- la 3-éthyl-2,2'-(3-méthylthio-6-phényl-7H-pyrazolo[3,2-c]-s-triazole-7-ylidène)éthylidènebenzoxazoline
- la 3-éthyl-2,2'-(3-méthylthio-6-phényl-7H-pyrazolo[3,2-c]-s-triazol-7-ylidène)éthylidènebenzothiazoline
- le 7,3'-(1,3-diéthyl-4,6-dioxo-hexahydro-2-thio-pyrimid-5-ylidène)-allylidène-3-méthylthio-6-phényl-1H-pyrazolo[3,2-c]-s-triazole
- la 3-éthyl-2,4'-(3-méthylthio-6-phényl-7H-pyrazolo[3,2-c]-s-triazol-7-ylidène)but-2'-énylidène-benzothiazoline

8. Procédé de préparation d'un composé conforme à l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce qu'on fait réagir un composé de formule :

SR



II

où R a la signification donnée à la revendication 1 et X désigne un anion d'un acide, avec un composé de formule :



où  $\text{R}^1$  a la signification donnée à la revendication 1 et où  $\text{R}^5$  désigne un groupe alcoyle, et on fait réagir éventuellement le composé obtenu où  $\text{R}^2$  est un atome d'hydrogène pour introduire un substituant  $\text{R}^2$  ou  $\text{R}^3$  de manière connue.

- 5 9. Procédé conforme à la revendication 8, caractérisé en ce qu'on effectue la réaction en présence d'un alcanol inférieur.
- 10 10. Procédé conforme à l'une quelconque des revendications 8 et 9, caractérisé en ce qu'on introduit un groupe  $\text{R}^2$  ou  $\text{R}^3$  tel qu'il complète un système chromophore, dans le produit de la réaction entre les composés de formules II et III.
- 15 11. Procédé conforme à l'une quelconque des revendications 8 et 9, caractérisé en ce qu'on fait réagir le produit de la réaction entre les composés de formules II et III sur le produit d'oxydation d'une amine primaire aromatique.
- 20 12. Procédé conforme à la revendication 10, caractérisé en ce qu'on fait réagir deux moles du produit de la réaction entre les composés de formules II et III avec une mole d'un composé utile dans la préparation des colorants cyanine.
- 25 13. Procédé conforme à la revendication 10, caractérisé en ce qu'on fait réagir le produit de la réaction entre les composés de formules II et III avec un composé qui comprend un noyau hétérocyclique substitué par un groupe alcoxy, alcoylthio, aldéhyde, alcoxyméthylène, acétanilidovinyle, alcoxyalcoylidène ou acylanilidobutadiényle, qui par cette réaction, relie le dit noyau au dit produit de réaction.
- 30 14. Application des composés conformes à l'une quelconque des revendications 1 à 5, où  $\text{R}^2$  et  $\text{R}^3$  représentent chacun un groupe complétant un système chromophore, caractérisée en ce qu'on utilise ces composés comme colorants dans les industries textiles et photographiques.
- 35 15. Application conforme à la revendication 14, caractérisée en ce que les dits composés sont utilisés comme colorants dans un produit à couche photosensible, notamment comme colorants filtres.
16. Application conforme à la revendication 14, caractérisée en ce que les dits composés sont utilisés comme colorants sensibilisateurs dans une couche photosensible.
17. Application des composés conformes à l'une quelconque des revendications 1 à 3, où  $\text{R}^2$  représente un groupe qui se sépare quand on traite les dits

composés par le produit d'oxydation d'un développeur chromogène du type des amines primaires aromatiques, caractérisée en ce qu'on utilise les dits composés comme coupleurs formateurs de colorants dans les procédés de photographie donnant une image colorée par réaction d'un coupleur sur le produit d'oxydation d'un tel développeur au cours du développement d'une image argentique.

5

18. Application conforme à la revendication 17, caractérisée en ce qu'on incorpore les dits composés dans une couche d'émulsion photosensible aux halogénures d'argent .

10 19. Application conforme à la revendication 17, caractérisée en ce qu'on incorpore les dits composés à une composition de développement contenant un développeur de type des amines primaires aromatiques.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

**BLACK BORDERS**

**IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

**FADED TEXT OR DRAWING**

**BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

**SKEWED/SLANTED IMAGES**

**COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

**GRAY SCALE DOCUMENTS**

**LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

**REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

**OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**